

530719

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/038263 A1

(51) 国際特許分類: F16J 15/12, 15/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012782

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 6 日 (06.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-295454 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オイレス工業株式会社 (OILES CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8584 東京都 港区 芝大門 1 丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 修市 (KUBOTA, Shuichi) [JP/JP]; 〒252-0811 神奈川県 藤沢

市 桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤沢事業場内 Kanagawa (JP). 黒瀬 謙平 (KUROSE, Kouhei) [JP/JP]; 〒252-0811 神奈川県 藤沢市 桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤沢事業場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高田 武志 (TAKADA, Takeshi); 〒107-0062 東京都 港区 南青山 5 丁目 1 2 番 6 号 英ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

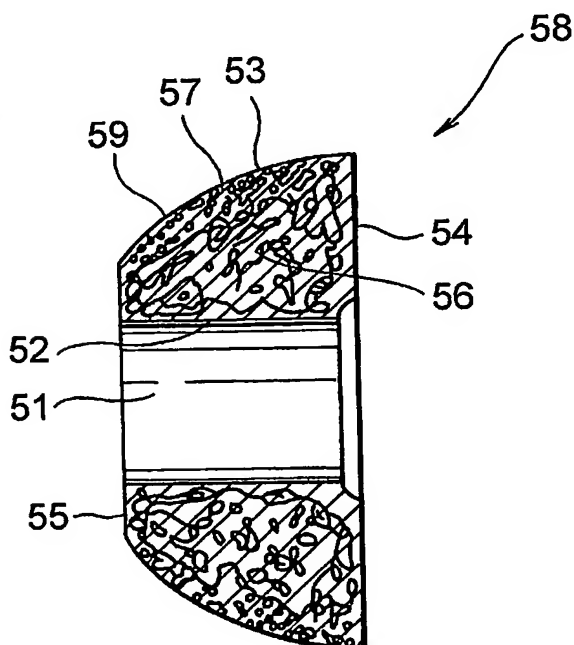
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPHERICAL ZONE SEAL BODY

(54) 発明の名称: 球帯状シール体



(57) Abstract: A spherical zone seal body (58), comprising a spherical zone shaped substrate (56) specified by a cylindrical inner surface (52), a partially projecting spherical surface (56), and end faces (54, 55), and an outer layer (57) formed integrally with the partially projecting spherical surface (53) of the spherical zone shaped substrate (56), the spherical zone shaped substrate (56) further comprising a reinforcing material (5) formed of a compressed metal net (4) and a heat resistant material including expanded graphite and organic phosphorous compound filling the meshes of the metal net (4) of the reinforcing material (5) and formed integrally with the reinforcing material (5), the outer layer (56) further comprising a heat resistant material formed of a heat resistant sheet material (6) including expanded graphite and organic phosphorous compound and the reinforcing material (5) formed of the metal net (4) formed integrally with the heat resistant material.

[続葉有]

WO 2004/038263 A1



(57) 要約:

球帯状シール体（５８）は、円筒内面（５２）と部分凸球面状面（５６）と端面（５４、５５）とにより規定された球帯状基体（５６）と、球帯状基体（５６）の部分凸球面状面（５３）に一体的に形成された外層（５７）とを備え、球帯状基体（５６）は、圧縮された金網（４）からなる補強材（５）と、この補強材（５）の金網（４）の網目を充填し、かつこの補強材（５）と混在一体化された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層（５６）は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱シート材（６）からなる耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網（４）からなる補強材（５）とを有している。

明細書

球帯状シール体

技術分野

本発明は、自動車排気管の球面管継手に使用される球帯状シール体に関する。

背景技術

従来の自動車用排気管の球面管継手に使用される球帯状シール体は、耐熱性を有し、相手材とのなじみ性に優れ、また衝撃強度も著しく改善されているという反面、乾燥摩擦条件下の摩擦においては往々にして異常摩擦音を発生するという欠点がある（特開昭54-76759号公報所載）。このシール体の欠点は、該シール体を形成する耐熱材料（膨張黒鉛など）の静止摩擦係数と動摩擦係数との差が大きいこと及びこの耐熱材料から成るシール体がすべり速度に対して負性抵抗を示すこと等に起因するものと考えられる。

そこで、本出願人は上述した欠点を解消するべく、相手材との摺動において、異常摩擦音を発生させることなくシール性に優れた、シール体に要求される性能を満足させたシール体を提案した（特許第3139179号公報所載）。

しかしながら、上記の提案のシール体においても、近年の自動車エンジンの性能向上等に起因する新たな問題点が提起された。すなわち、自動車エンジンの性能向上に起因する排気ガス温度の上昇により、又は自動車のNVH特性（車輦音響振動特性）の向上を目的として、排気ガスの出口（マニホールド）付近に球面管継手を配置する場合、球面管継手がエンジン側により近づくことに起因する排気ガス温度の上昇により、これまでのシール体では耐熱性の点で使用条件を満足し得ず、シール体自体の耐熱性の向上が余儀なくされている。

上記新たに提起された問題点に対し、本出願人は、耐熱性を向上させた球帯状シール体ならびにその製造方法を提案した（特開平10-9396号公報及び特開平10-9397号公報所載）。

上記球帯状シール体は、600～700℃の高温下においても、酸化消耗が少なく、異常摩擦音の発生がなく、シール性に優れ、シール体としての機能を満足するものであったが、これらの球帯状シール体はその製造方法において耐熱シート材、例えば膨張黒鉛シートの表面に耐熱材料の耐熱被膜を具備した耐熱シート材を使用しているため、膨張黒鉛シートが本来具有する可撓性を犠牲にしていることになり、結果として球帯状シール体の製造工程において生じる曲げ工程等において往々にして耐熱被膜のヒビ割れ、

破損等、延いては耐熱シート材の破損等を生じる虞がある、など材料歩留まりの点で改良の余地が残されていること、また、材料歩留まりの欠点をなくすことにより、球帯状シール体の製造工程の短縮、ひいては製造コストの低減につながるなどの利点を有することがわかった。

発明の開示

本発明は、前記諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、700℃を超える高温領域においても、耐熱性（耐酸化消耗性）を有し、異常摩擦音の発生がなく、シール性に優れるという前述した先行技術の球帯状シール体と同等の性能を有し、その製造方法においては、耐熱シート材の材料歩留まりの欠点を解消し、製造コストを低下させることのできる球帯状シール体を提供することにある。

本発明の第一の態様の球帯状シール体は、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帯状基体と、この球帯状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に用いられるものであり、ここで、球帯状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合

物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面となっていることを特徴とする。

第一の態様の球帯状シール体によれば、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帯状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗は、有機リン化合物の酸化抑制作用により700℃を超える高温領域においても低減され、結果として球帯状シール体の耐熱性が向上する。

また、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面に形成されているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛は有機リン化合物の酸化抑制作用により700℃を超える高温領域においても酸化消耗が低減され、相手材との摺接においては、相手材表面に外面層を形成する耐熱材の過剰な被膜の形成を抑制し、相手材表面との円滑な摺接が行われる。

本発明の第二の態様の球帯状シール体は、円筒内面と部

分凸球面状面と部分凸球面状面の径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球带状基体と、この球带状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に用いられるものであり、ここで、球带状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、少なくとも窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状の外表面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっていることを特徴とする。

第二の態様の球带状シール体によれば、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球带状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗は、有機リン化合物の酸化抑制作用により 700℃ を超える高温領域においても低減され、結果として球带状シール体の耐熱性が向上する。

外層は、少なくとも窒化ホウ素とアルミナ及びシリカの

うちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっているので、相手材との摺接において円滑な摺動が行われる。

本発明の第三の態様の球帯状シール体では、第二の態様の球帯状シール体において、潤滑組成物は、窒化ホウ素 70 ～ 90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10 ～ 30 重量%とを含んでいる。

第三の態様の球帯状シール体によれば、窒化ホウ素 70 ～ 90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10 ～ 30 重量%とを含んでいる潤滑組成物の外層の部分凸球面状の外面は、潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材が露出してなる平滑な面に形成されているので、とくに相手材との初期の摺動において円滑な摺動が行われ、摺動初期に往々にして生じる摺動摩擦異音の発生は防止される。

本発明の第四の態様の球帯状シール体では、第二又は第三の態様の球帯状シール体において、潤滑組成物は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含んでいる。

本発明の第五の態様の球帯状シール体では、第二から第四のいずれかの態様の球帯状シール体において、潤滑組成

物は、窒化ホウ素 70 ～ 90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10 ～ 30 重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の 100 重量部に対して 200 重量部以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる。

本発明の第六の態様の球帯状シール体では、第二から第四のいずれかの態様の球帯状シール体において、潤滑組成物は、窒化ホウ素 70 ～ 90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10 ～ 30 重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の 100 重量部に対して 50 ～ 150 重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる。

第四の態様、第五の態様及び第六の態様の球帯状シール体によれば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含む潤滑組成物の外層の部分凸球面状の外表面は、潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材が露出してなる平滑な面に形成されているので、とくに相手材との初期の摺動においてより円滑な摺動が行われ、摺動初期に往々にして生じる摺動摩擦異音の発生は防止される。

本発明の第七の態様の球帯状シール体では、第一から第六のいずれかの態様の球帯状シール体において、円筒内面には、球帯状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している。

第七の態様の球帯状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、円筒内面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として円筒内面の耐熱性が向上される。また、球帯状シール体が排気管の外面に嵌合固定された際、球帯状シール体の円筒内面と排気管の外面との間の密封性が高められるので、当該接触面からの排気ガスの漏洩を極力防ぐことができる。

本発明の第八の態様の球帯状シール体では、第一から第七のいずれかの態様の球帯状シール体において、円筒内面には、球帯状基体の金網からなる補強材が露出している。

第八の態様の球帯状シール体によれば、球帯状シール体を排気管の外面に嵌合固定する際、円筒内面と排気管の外面との間の摩擦が高められ、結果として球帯状シール体が排気管の外面に強固に固定されることになる。

本発明の第九の態様の球帯状シール体では、第一から第八のいずれかの態様の球帯状シール体において、両環状の端面のうちの少なくとも一方の端面には、球帯状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している。

第九の態様の球帯状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、環状の端面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として当該環状の端面の耐熱性が向上される。

本発明の第十の態様の球帯状シール体では、第一から第

九のいずれかの態様の球帯状シール体において、耐熱材は、有機リン化合物 0.1 ~ 10.0 重量% 及び膨張黒鉛 90.0 ~ 99.9 重量% を含んでいる。

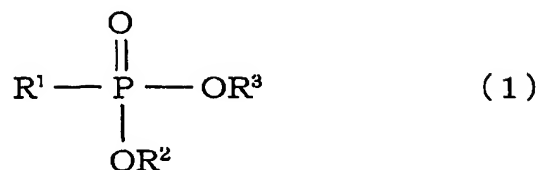
第十の態様の球帯状シール体によれば、耐熱材は、主体をなす膨張黒鉛に対する酸化抑制作用を好ましく発揮するに必要な有機リン化合物を 0.1 ~ 10.0 重量% の割合で含有しているので、膨張黒鉛の酸化消耗が好ましく低減され、膨張黒鉛の酸化消耗に起因する球帯状シール体の重量減少が好ましく低減される。

有機リン化合物の含有量が 0.1 重量% 未満では膨張黒鉛に対する酸化抑制作用に効果が好ましく発揮されず、また 10.0 重量% を超えて含有しても酸化抑制作用のそれ以上の効果が好ましく発揮されないことと、耐熱材としての膨張黒鉛シートの可撓性を損う虞があり、球帯状シール体の製造工程における曲げ工程等において往々にして膨張黒鉛シートの折損等を生じる。

上記膨張黒鉛の酸化消耗を好ましく低減させる有機リン化合物は、本発明の第十一の態様の球帯状シール体のように、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルから選択される。

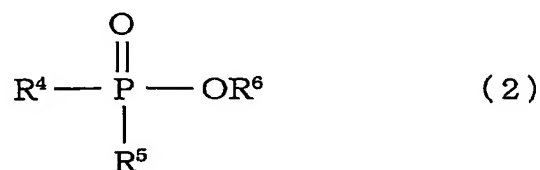
有機ホスホン酸及びそのエステルは、本発明の第十二の態様の球帯状シール体のように、下記一般式 (1) で表さ

れる有機ホスホン酸及びそのエステルが使用される。



〔式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

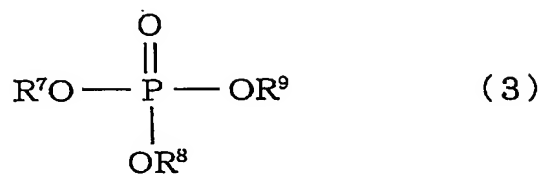
有機ホスフィン酸及びそのエステルは、本発明の第十三の態様の球帯状シール体のように、下記一般式（２）で表される有機ホスフィン酸及びそのエステルが使用される。



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１．８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるア

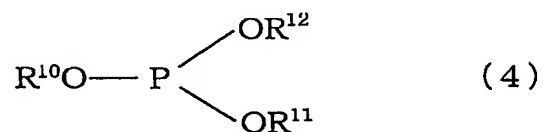
ラルキル基である。]

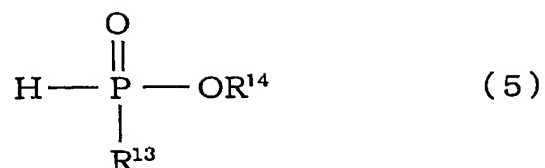
リン酸エステルは、本発明の第十四の態様の球帯状シール体のように、下記一般式(3)で表されるリン酸エステルが使用される。



〔式(3)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。〕

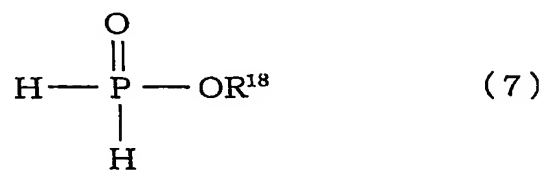
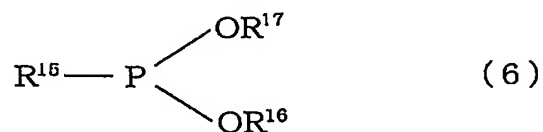
亜リン酸エステルは、本発明の第十五の態様の球帯状シール体のように、下記一般式(4)で表わされる亜リン酸トリエステル並びに下記一般式(5)で表わされる亜リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルから選択されて使用される。





〔式（４）、（５）中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。〕

次亜リン酸エステルは、本発明の第十六の態様の球帯状シール体のように、下記一般式（６）で表される次亜リン酸ジエステル（ホスホナイト）又は下記一般式（７）で表される次亜リン酸モノエステルが使用される。



〔式（６）、（７）中、 R^{15} は、水素原子、炭素数１～

10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。]

本発明の球帯状シール体において、球帯状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、該シール体自体の耐熱性が高められているので、700℃を越える高温条件においても、該球帯状シール体を構成する膨張黒鉛の酸化消耗による重量減少率を低く抑えることができ、球帯状シール体としての機能を十分発揮すると共に、球帯状シール体の耐久性を向上させることができる。また、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含んでいる耐熱シート材は通常の膨張黒鉛シートが具有する可撓性を備えているので、該球帯状シール体の製造過程に生じる耐熱シート材の曲げ加工工程においても何等の不具合を生じることがない。このことは、従来技術における膨張黒鉛シートの表面に耐熱材の被膜を形成する工程を省くことができるばかりでなく、耐熱被膜を具備した膨張黒鉛シートの曲げ加工工程に生じる当該耐熱被膜の割れ、ひいては膨張黒鉛シー

トの破損を生じることがなく、結果として材料歩留まりの向上に繋がる。

以下、本発明及び本発明の実施の形態を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施の形態に何等限定されないものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の球帯状シール体を示す縦断面図、

図 2 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における補強材の形成方法の説明図、

図 3 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における耐熱シート材の斜視図、

図 4 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における重合体の斜視図、

図 5 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における筒状母材の平面図、

図 6 は、図 5 に示す筒状母材の縦断面図、

図 7 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における耐熱シート材の斜視図、

図 8 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図、

図 9 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図、

図 1 0 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における予備円筒成形体の平面図、

図 1 1 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における金型中に予備円筒成形体を挿入した状態を示す縦断面図、

図 1 2 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における潤滑すべり層を形成した耐熱シート材の縦断面図、

図 1 3 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図、

図 1 4 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図、

図 1 5 は、本発明の球帯状シール体の製造工程における予備円筒成形体の平面図、

図 1 6 は、本発明の球帯状シール体を示す縦断面図、

図 1 7 は、図 1 に示す球帯状シール体の部分凸球面状の外面の部分拡大断面図、そして、

図 1 8 は、本発明の球帯状シール体を組込んだ排気管球面継手の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の球帯状シール体における構成材料及び球帯状シール体の製造方法について説明する。

<耐熱シート材について>

< 製造方法：I >

濃度 98% の濃硫酸 300 重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の 60% 水溶液 5 重量部を加え、これを反応液とする。この反応液を冷却して 10℃ の温度に保持し、粒度 30～80 メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末 100 重量部を添加し、30 分間反応を行う。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を 300 重量部の水で 10 分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を 2 回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去する。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を 110℃ の温度に保持した乾燥炉で 3 時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とする。

酸処理黒鉛原料を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に有機リン化合物の粉末又は溶液を所定量の割合で配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を、950～1200℃ の温度で 1～10 秒間加熱（膨張）処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率 200～300 倍）を形成する。この膨張黒鉛粒子を双ローラー装置にてロール成形し、所望の厚さの耐熱性膨張黒鉛シートを作製する。

< 製造方法：II >

前記製造方法 I と同様にして酸処理黒鉛原料を作製する。

この酸処理黒鉛原料を950～1200℃の温度で1～10秒間加熱（膨張）処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率200～300倍）を形成する。このようにして得た膨張黒鉛粒子に有機リン化合物の粉末又は溶液を所定量の割合で配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を双ローラー装置に供給してロール成形し、所望の厚さの耐熱性膨張黒鉛シートを作製する。

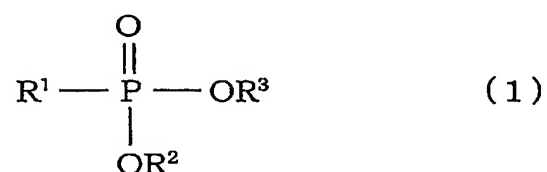
上記製造方法I及び製造方法IIで作製した耐熱性膨張黒鉛シートは、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含む可撓性を有する耐熱シート材である。

耐熱シート材中に分散含有された有機リン化合物は、膨張黒鉛の700℃を超える高温領域における酸化消耗を抑制する作用を発揮するものであり、有機リン化合物の含有量は0.1～10重量%、好ましくは0.5～7.0重量%である。有機リン化合物の含有量の多寡は耐熱シート材の可撓性に影響を及ぼすものであり、その含有量が10.0重量%を超えると耐熱シート材が硬く、脆くなる傾向を示す。したがって、後述する製造方法における該シート材の曲げ加工等の加工性を阻害することになる。

有機リン化合物としては、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステ

ル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルから選択される。

有機ホスホン酸及びそのエステルは、下記一般式（１）で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが使用されて好適である。



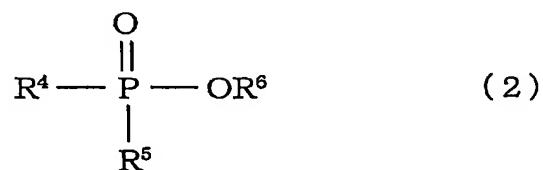
上式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。

アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～６のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）であり、アリール基としては、好ましくは炭素数６～１８のアリール基、さらに好ましくは炭素数６～１０のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基等）であり、アラル

キル基としては、そのアルキレン部が、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数 1 ～ 10、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキレンであり、アリール部が、好ましくは炭素数 6 ～ 18 の、さらに好ましくは炭素数 6 ～ 10 のアリールである（例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基等）。

具体例としては、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、メチルホスホン酸メチル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

有機ホスフィン酸及びそのエステルとしては、下記一般式（2）で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。

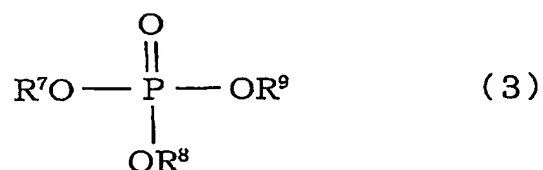


上式（2）中、 R^4 は、アルキル基又はアリール基であり、 R^5 、 R^6 は、水素原子、アルキル基又はアリール基である。アルキル基及びアリール基については上記と同じである。

具体例としては、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸エチル、ジメ

チルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸エチル等が挙げられる。

リン酸エステルとしては、下記一般式（３）で表されるリン酸エステルが好適に使用される。



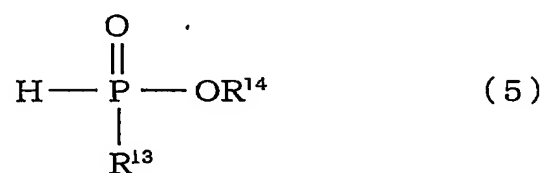
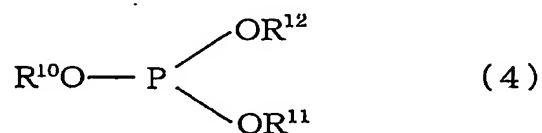
上式（３）中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。アルキル基、アリール基及びアラルキル基については上記と同様である。

アルキル基としては、直鎖または分岐鎖の、好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～６のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）であり、アリール基としては、好ましくは炭素数６～１８の、さらに好ましくは炭素数６～１０のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基等）であり、アラルキル基としては、そのアルキレン部が、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～６のアルキレンであり、アリール部が、好ましくは炭素数６～１８の、さらに好ましくは炭素数６～１０のアリールである

(例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基等)。

具体例としては、リン酸メチル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジエチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸メチルジフェニル等が挙げられる。

亜リン酸エステルとしては、下記一般式(4)で表わされる亜リン酸トリエステル並びに下記一般式(5)で表わされる亜リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルが好適に使用される。

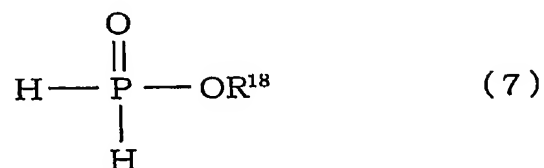
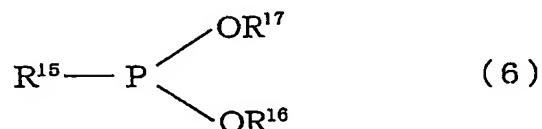


上式(4)、(5)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。

アルキル基、アリール基及びアラルキル基は、上記と同様である。具体例としては、亜リン酸トリメチル、亜リン

酸トリフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル等が挙げられる。

次亜リン酸エステルとしては、下記一般式（６）で表される次亜リン酸ジエステル（ホスホナイト）又は下記一般式（７）で表される次亜リン酸モノエステルが好適に使用される。



上式（６）、（７）中、 R^{15} は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

アルキル基、アリール基及びアラルキル基は、上記と同様である。具体例としては、ジメチルホスホナイト、ジフェニルホスホナイト、ジベンジルホスホナイト、ジエチルフェニルホスホナイト、ジメチルフェニルホスホナイト、次亜リン酸メチル、次亜リン酸エチル、次亜リン酸フェニル等が挙げられる。

<補強材について>

補強材は、鉄系としてオーステナイト系のSUS304、SUS316、フェライト系のSUS430などのステンレス鋼線又は鉄線（JIS-G-3532）もしくは亜鉛メッキ鉄線（JIS-G-3547）、また銅系として銅－ニッケル合金（白銅）、銅－ニッケル－亜鉛合金（洋白）、黄銅、ペリリウム銅からなる細線材を1本又は2本以上使用して織ったり、編んだりして形成される金網が使用される。金網を形成する金属細線の線径は0.10～0.32mm程度のものが使用され、金網の網目は3～6mm程度のものが使用されて好適である。

補強材としては、上述した金網の他に、ステンレス鋼薄板又はリン青銅薄板に切込みを入れると同時に切込みを拡開して規則正しい網目列が形成された、所謂エキスパンドメタルを使用することもできる。ステンレス鋼薄板又はリン青銅薄板の厚さは0.3～0.5mm程度、エキスパンドメタルの網目は3～6mm程度のものが使用されて好適である。

<潤滑組成物について>

窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物を固形分として20～50重量%分散含有した水性ディスパーションが、また他の潤滑組成物として窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも

も一方の 10 ～ 30 重量% とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の 100 重量部に対して 200 重量部以下、好ましくは 50 ～ 150 重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物を固形分として 20 ～ 50 重量% 分散含有した水性ディスパーションが使用される。

上記潤滑組成物の水性ディスパーションは、後述する製造方法において、耐熱シート材の表面に、刷毛塗り、ローラ塗り、スプレー等の手段によって適用され、耐熱シート材の表面を被覆して、耐熱シート材の表面に潤滑すべり層を形成するように用いられる。形成された潤滑すべり層は、最終の圧縮工程において均一かつ微小厚さ（10 ～ 300 μm ）に展延されて球帯状シール体の部分凸球面状の外面を有した外層を形成する。

上記潤滑組成物中の窒化ホウ素は、とくに高温において優れた潤滑性を発揮するものであるが、窒化ホウ素単独では耐熱シートの表面への被着性、ひいては最終の圧縮工程における球帯状基体の部分凸球面状の外面への被着性が劣り、これらの表面から容易に剥離してしまうという欠点があるが、窒化ホウ素に対し一定量の割合でアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方を配合することにより、上記窒化ホウ素の欠点を回避し、耐熱シートの表面への被着性、ひいては最終の圧縮工程における球帯状基体の部分凸球面状面への被着性を大幅に改善し、球帯状シール体の外層で

の潤滑組成物からなる潤滑すべり面となっている部分凸球面状の外面の保持性を高めることができる。そして、窒化ホウ素に対するアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の配合割合は、窒化ホウ素の具有する潤滑性を損なうことなく、かつ被着性を改善するという観点から決定され、10～30重量%の範囲が好ましい。

上述した窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の100重量部に対して一定量の割合でポリテトラフルオロエチレン樹脂を含有した潤滑組成物において、ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、それ自身低摩擦性を有するもので、窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物に配合されることにより、該潤滑組成物の低摩擦性を向上させる作用と、圧縮成形時の潤滑組成物の展延性を高める作用をなす。

上記窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合は200重量部以下、好ましくは50～150重量部の範囲である。このポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合が200重量部を超えると、潤滑組成物中に占める割合が多くなり潤滑組成物の耐熱性を低下さ

せる結果となり、また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合が50～150重量部の範囲であれば、潤滑組成物の耐熱性を損なうことなく低摩擦性をいかに発揮させることができる。このポリテトラフルオロエチレン樹脂は、平均粒径10 μ m以下の微粉末を固形分として30～50重量%分散含有した水性ディスパーションが使用される。

つぎに、上述した構成材料からなる球帯状シール体の製造方法について図面に基づき説明する。

< 第一の態様の製造方法 >

(第一工程) 図2に示すように、金属細線を円筒状に編んで形成した筒状金網1をローラ2及び3間に通して所定の幅Dの帯状金網4を作製し、帯状金網4を所定の長さLに切断した補強材5、又は金属細線を織ったり、編んだりすることによって直接形成される帯状金網4を所定の幅Dと長さLとに切断した補強材5を準備する。

(第二工程) 図3に示すように、補強材5の幅Dに対して1.1×Dから2.1×Dの幅dを有すると共に、補強材5の長さLに対して1.30×Lから2.70×Lの長さlを有するように切断された有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含む耐熱シート材6を準備する。

(第三工程) 後述する(図1参照)球帯状シール体58において部分凸球面状面53の軸方向の少なくとも一方の端縁側の環状の端面である大径側の端面54に全体的に耐熱材が露出するようにすべく、図4に示すように、部分凸球面状面53の大径側の端面54となる補強材5の幅方向の少なくとも一方の端縁7から最大で $0.1 \times D$ から $0.8 \times D$ だけ耐熱シート材6が幅方向にはみ出すと共に、端縁7からの耐熱シート材6の幅方向のはみ出し量 $\delta 1$ が部分凸球面状面53の小径側の環状の端面55となる補強材5の幅方向の他方の端縁8からののはみ出し量 $\delta 2$ よりも多くなるようにすると共に、補強材5の長さ方向の一方の端縁9から最大で $0.30 \times L$ から $1.70 \times L$ だけ耐熱シート材6が長さ方向にはみ出すと共に、補強材5の長さ方向の他方の端縁10と当該端縁10に対応する耐熱シート材6の長さ方向の端縁11とを実質的に一致させて、補強材5と耐熱シート材6との幅方向及び長さ方向を合致させて当該補強材5と耐熱シート材6とを互いに重ね合わせた重合体12を得る。

(第四工程) 重合体12を図5に示すように耐熱シート材6を内側にしてうず巻き状であって耐熱シート材6が1回多くなるように捲回して、内周側及び外周側の両方に耐熱シート材6が露出した筒状母材13を形成する。耐熱シート材6としては、筒状母材13における耐熱シート材6

の巻き回数が補強材 5 の巻き回数よりも多くなるように、補強材 5 の長さ L に対して $1.30 \times L$ から $2.70 \times L$ の長さ l を有したものが予め準備される。筒状母材 13 においては、図 6 に示すように、耐熱シート材 6 は、幅方向の一方の端縁側において補強材 5 の一方の端縁 7 から幅方向に $\delta 1$ だけはみ出しており、また耐熱シート材 6 の幅方向の他方の端縁側において補強材 5 の他方の端縁 8 から幅方向に $\delta 2$ だけはみ出している。

(第五工程) 前記耐熱シート材 6 と同様であるが、幅 D よりも小さい幅 d を有すると共に筒状母材 13 を 1 回巻きできる程度の長さ l を有した図 7 に示すような耐熱シート材 6 を別途用意する。一方、前記第一工程で説明したように、金属細線を編んで筒状金網 1 を形成したのち、これをローラ 2 及び 3 間に通して作製した帯状金網 4 からなる補強材 5 を別に準備し、図 8 に示すように、帯状金網 4 内に、耐熱シート材 6 を挿入するとともに、これらを図 9 に示すように、ローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、これを外面層形成部材 16 とする。

(第六工程) このようにして得た外面層形成部材 16 を前記筒状母材 13 の外周面に捲回し、図 10 に示すような予備円筒成形体 17 を作製する。

(第七工程) 内面に円筒壁面 31 と円筒壁面 31 に連なる部分凹球面壁面 32 と部分凹球面壁面 32 に連なる貫通

孔 3 3 とを備え、貫通孔 3 3 に段付きコア 3 4 を嵌挿することによって内部に中空円筒部 3 5 と該中空円筒部 3 5 に連なる球帯状中空部 3 6 とが形成された図 1 1 に示すような金型 3 7 を準備し、該金型 3 7 の段付きコア 3 4 に予備円筒成形体 1 7 を挿入する。

金型 3 7 の中空円筒部 3 5 及び球帯状中空部 3 6 に位置せしめられた予備円筒成形体 1 7 をコア軸方向に 1 ～ 3 トン / cm^2 の圧力で圧縮成形し、図 1 に示すような、中央部に貫通孔 5 1 を有すると共に、円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製する。

この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合っ
て構造的な一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に混在一体化された金網 4 からなる補強材 5 とを有しており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状の外表面 5 9 は平滑な面となっており、貫通孔 5 1

における円筒内面 5 2 には、膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

上述した方法によって作製された図 1 に示す球帯状シール体において、耐熱シート材 6 からなる耐熱材は、内部構造を形成する金網 4 からなる補強材 5 と絡み合っただ体となっており、部分凸球面状の外面 5 9 は、外面層形成部材 1 6 によって形成された膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材と金網 4 からなる補強材 5 とが混在一体となった平滑な面となっているとともに、部分凸球面状面 5 3 の大径側の環状の端面 5 4 及び小径側の端面 5 5 には、補強材 5 の幅方向にはみ出した耐熱シート材 6 が曲折され、かつ展延されることによって膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

なお、前述の第二工程において、補強材 5 の長さ L に対して実質的に同じ長さ l を有するように切断された耐熱シート材 6 を準備して、これらを前述の第三工程と同様に重ね合わせて重合体 1 2 を得、この重合体 1 2 を補強材 5 を内側にして前述の第四工程と同様にして筒状母材 1 3 を形成し、以下、第五工程から第七工程を経て球帯状シール体 5 8 を作製することにより、貫通孔 5 1 における円筒内面 5 2 に球帯状基体 5 6 の金網 4 からなる補強材 5 が露出している球帯状シール体 5 8 となる。

＜第二の態様の製造方法＞

第一工程から第四工程までは上記第一工程から第四工程までと同じ。

（第五工程）前記耐熱シート材 6 と同様であるが、幅 D よりも小さい幅 d を有すると共に筒状母材 13 を 1 回巻きできる程度の長さ l を有した耐熱シート材 6（図 7 参照）を別途用意し、この耐熱シート材 6 の一方の表面に、窒化ホウ素 70 ～ 90 重量％とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の 10 ～ 30 重量％とからなる潤滑組成物を固形分として 20 ～ 50 質量％分散含有した水性ディスパーション、又は窒化ホウ素を 70 ～ 90 重量％とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の 10 ～ 30 重量％とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の 100 重量部に対して 200 重量部以下、好ましくは 50 ～ 150 重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物を固形分として 20 ～ 50 重量％分散含有した水性ディスパーションを刷毛塗り、ローラ塗り、スプレー等の手段で被覆し、これを乾燥させて図 12 に示すような潤滑組成物からなる潤滑すべり層 18 を形成する。

前記第五工程で説明した帯状金網 4 からなる補強材 5 を別途用意し、図 13 に示すように、帯状金網 4 内に、潤滑すべり層 18 を備えた耐熱シート材 6 を挿入するとともに、これらを図 14 に示すように、ローラ 19 及び 20 間に通

して一体化させ、これを外面層形成部材 2 1 とする。

(第六工程) このようにして得た外面層形成部材 2 1 を潤滑すべり層 1 8 を外側にして前記筒状母材 1 3 の外周面に捲回し、図 1 5 に示すような予備円筒成形体 2 2 を作製する。この予備円筒成形体 2 2 を前記第七工程と同様な方法で圧縮成形し、図 1 6 及び図 1 7 に示すような、中央部に貫通孔 5 1 を有すると共に、円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製する。この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつ補強材 5 と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、潤滑すべり層 1 8 と該潤滑すべり層 1 8 に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素 7 0 ～ 9 0 重量 % とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の 1 0 ～ 3 0 重量 % とからなる潤滑組成物、又は窒化ホウ素を 7 0 ～ 9 0 重量 % とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一

方の 10 ～ 30 重量 % とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の 100 重量部に対して 200 重量部以下、好ましくは 50 ～ 150 重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層 57 において外部に露出した部分凸球面状の外面 59 は、前記潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔 51 を規定する円筒内面 52 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 56 の膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出しており、部分凸球面状面 53 の大径側の環状の端面 54 及び小径側の端面 55 には、補強材 5 の幅方向にはみ出した耐熱シート材 6 が曲折され、かつ展延されることによって膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

斯かる第二の製造方法においても、第二の工程で補強材 5 の長さ L に対して実質的に同じ長さ l を有する耐熱シート材 6 を準備し、これらを前述と同様にして重ね合わせて重合体 12 を得、この重合体 12 を補強材 5 を内側にして前述と同様にして筒状母材 13 を形成し、この筒状母材 13 から球帯状シール体 58 を形成することにより、貫通孔 51 における円筒内面 52 に球帯状基体 56 の金網 4 からなる補強材 5 が露出している球帯状シール体 58 となる。

球帯状シール体 5 8 は、例えば図 1 8 に示す排気管球面継手に組込まれて使用される。すなわち、エンジン側に連結された上流側排気管 1 0 0 の外周面には、管端部 1 0 1 を残してフランジ 2 0 0 が立設されており、管端部 1 0 1 には、球帯状シール体 5 8 が貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 において嵌合されており、大径側の端面 5 4 において球帯状シール体 5 8 がフランジ 2 0 0 に当接されて着座せしめられている。上流側排気管 1 0 0 と相對峙してマフラー側に連結され、端部に凹球面部 3 0 2 と凹球面部 3 0 2 の開口部周縁にフランジ部 3 0 3 とを備えた径拡大部 3 0 1 が一体に形成された下流側排気管 3 0 0 が凹球面部 3 0 2 を球帯状シール体 5 8 の部分凸球面状の外表面 5 9 に摺接させて配置されている。

図 1 8 に示す排気管球面継手において、一端がフランジ 2 0 0 に固定され、他端が径拡大部 3 0 1 のフランジ部 3 0 3 を挿通して配された一対のボルト 4 0 0 とボルト 4 0 0 の膨大頭部及びフランジ部 3 0 3 の間に配された一対のコイルバネ 5 0 0 とにより、下流側排気管 3 0 0 には、常時、上流側排気管 1 0 0 方向にバネ力が付勢されている。そして、排気管球面継手は、上、下流側排気管 1 0 0、3 0 0 に生じる相對角変位に対しては、球帯状シール体 5 8 の部分凸球面状の外表面 5 9 と下流側排気管 3 0 0 の端部に形成された径拡大部 3 0 1 の凹球面部 3 0 2 との摺接でこ

れを許容するように構成されている。

つぎに、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に何等限定されないものである。

実施例

<実施例 1 ～ 8>

濃度 98% の濃硫酸 300 重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の 60% 水溶液 5 重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して 10℃ の温度に保持するとともにこの反応液に粒度 30 ～ 80 メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末 100 重量部を添加し、30 分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、酸処理黒鉛を 300 重量部の水で 10 分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を 2 回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去した。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を 110℃ の温度に保持した乾燥炉で 3 時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸の粉末を (1) 0.1 重量部、(2) 0.5 重量部、(3) 1.0 重量部、(4) 2.0 重量部、(5) 4.2 重量部、(6) 6.4 重量部、(7) 8.7 重量部、(8) 11.1 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 8 種類の混

合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスホン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、(1)フェニルホスホン酸0.1重量%及び膨張黒鉛99.9重量%、(2)フェニルホスホン酸0.5重量%及び膨張黒鉛99.5重量%、(3)フェニルホスホン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(4)フェニルホスホン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(5)フェニルホスホン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(6)フェニルホスホン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%、(7)フェニルホスホン酸8.0重量%及び膨張黒鉛92.0重量%、(8)フェニルホスホン酸10.0重量%及び膨張黒鉛90.0重量%を含んでいる。

このようにして作製した上記(1)ないし(8)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

金属細線として、線径0.28mmのオーステナイト系ステンレス鋼線(SUS304)を2本使用して網目4.

0 mm の円筒状編組金網を作製し、これをローラ 2 及び 3 間に通して幅 35 mm、長さ 320 mm の帯状金網 4 とし、これを補強材 5 とした。

幅 52 mm、長さ 655 mm に切断した前記耐熱シート材 6 を、直径が 45 mm のコアの外周面にうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材 6 の内側に補強材 5 を重ね合わせ、うず巻き状に捲回して最外周に耐熱シート材 6 を位置させた筒状母材 13 を作製した。この筒状母材 13 においては、耐熱シート材 6 の幅方向の両端部はそれぞれ補強材 5 の幅方向にはみ出している。

上記 (1) ないし (8) の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した。

上記と同様の金属細線を 1 本使用して、網目が 4.0 mm の円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ 2 及び 3 間に通して幅 52.0 mm、長さ 193 mm の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 8 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填したフェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在した外面層形成部材 16 を作製した。

前記筒状母材 13 の外周面に、この外面層形成部材 16 を捲回して予備円筒成形体 17 を作製した。この予備円筒

成形体 17 を金型 37 の段付きコア 34 に挿入し、該予備円筒成形体 17 を部分凹球面壁面 32 の曲率半径が 24.5 mm の金型 37 の球帯状中空部 36 に位置させた。

金型 37 の球帯状中空部 36 に位置させた予備円筒成形体 17 をコア軸方向に 2 トン / cm^2 の圧力で圧縮成形し、中央部に貫通孔 51 を有するとともに、円筒内面 52 と部分凸球面状面 53 と部分凸球面状面 53 の大径側及び小径側の環状の端面 54 及び 55 とにより規定された球帯状基体 56 と、球帯状基体 56 の部分凸球面状面 53 に一体的に形成された外層 57 とを備えた球帯状シール体 58 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 56 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的な一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 57 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的な一体性を有するように構成されており、外層 57 において外部に露出した部分凸球面状外面 59 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な

面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 9 ~ 1 2 >

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸ジエチルの粉末を (9) 1 . 0 重量部、(1 0) 2 . 0 重量部、(1 1) 4 . 2 重量部、(1 2) 6 . 4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1 0 0 0 ℃の温度で 5 秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 2 4 0 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスホン酸ジエチルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0 . 3 8 m m の膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材 6 とした。この耐熱シート材 6 は、(9) フェニルホスホン酸ジエチル 1 . 0 重量% 及び膨張黒鉛 9 9 .

0 重量%、(10) フェニルホスホン酸ジエチル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(11) フェニルホスホン酸ジエチル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(12) フェニルホスホン酸ジエチル 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

このようにして作製した上記(9)ないし(12)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

前記実施例と同様の金網4からなる補強材5を準備し、前記耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にして筒状母材13を作製した。

上記(9)ないし(12)の成分組成の耐熱シート材6を別途用意し、これらをそれぞれ幅48mm、長さ193mmに切断した。

前記実施例と同様にして網目が4.0mmの円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ2及び3間に通して幅52.0mm、長さ193mmの帯状金網4とした。該帯状金網4内に上記4種類の耐熱シート材6をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ14及び15間に通して一体化させ、補強材5と補強材5の網目を充填したフェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6とが混在した外面層形成部材16を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51

を有するとともに、円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐

熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 13 ~ 16>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてジフェニルホスフィン酸の粉末を (13) 1.0 重量部、(14) 2.0 重量部、(15) 4.2 重量部、(16) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で 5 秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のジフェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材 6 とした。この耐熱シート材 6 は、(13) ジフェニルホスフィン酸 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(14) ジフェニルホスフィン酸 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(15) ジフェニルホスフィン酸 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(16) ジフェニルホスフィン酸 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

このようにして作製した上記（１３）ないし（１６）の成分組成からなる耐熱シート材６を、それぞれ幅５２ｍｍ、長さ６５５ｍｍに切断した。

前記実施例と同様の金網４からなる補強材５を準備し、前記耐熱シート材６と補強材５とで前記実施例と同様にして筒状母材１３を作製した。

上記（１３）ないし（１６）の成分組成の耐熱シート材６を別途用意し、これらをそれぞれ幅４８ｍｍ、長さ１９３ｍｍに切断した。

前記実施例と同様にして網目が４．０ｍｍの円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ２及び３間に通して幅５２．０ｍｍ、長さ１９３ｍｍの帯状金網４とした。該帯状金網４内に上記４種類の耐熱シート材６をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ１４及び１５間に通して一体化させ、補強材５と補強材５の網目を充填したジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材６とが混在した外面層形成部材１６を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔５１を有するとともに、円筒内面５２と部分凸球面状面５３と部分凸球面状面５３の大径側及び小径側の環状の端面５４及び５５とにより規定された球帯状基体５６と、球帯状基体５６の部分凸球面状面５３に一体的に形成された外層５７とを備えた球帯状シール体５８を作製した。この圧縮成

形により、球帯状基体 5 6 は、ジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、ジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、ジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 17 ~ 20>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。
該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理

黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスフィン酸の粉末を（１７）１．０重量部、（１８）２．０重量部、（１９）４．２重量部、（２０）６．４重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して４種類の混合物を得た。これらの混合物を、１０００℃の温度で５秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率２４０倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ０．３８ｍｍの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材６とした。この耐熱シート材６は、（１７）フェニルホスフィン酸１．０重量％及び膨張黒鉛９９．０重量％、（１８）フェニルホスフィン酸２．０重量％及び膨張黒鉛９８．０重量％、（１９）フェニルホスフィン酸４．０重量％及び膨張黒鉛９６．０重量％、（２０）フェニルホスフィン酸６．０重量％及び膨張黒鉛９４．０重量％を含んでいる。

このようにして作製した上記（１７）ないし（２０）の成分組成からなる耐熱シート材６を、それぞれ幅５２ｍｍ、長さ６５５ｍｍに切断した。

前記実施例と同様の金網４からなる補強材５を準備し、前記耐熱シート材６と補強材５とで前記実施例と同様にし

て筒状母材 1 3 を作製した。

上記 (1 7) ないし (2 0) の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 4 8 m m 、長さ 1 9 3 m m に切断した。

前記実施例と同様にして網目が 4 . 0 m m の円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ 2 及び 3 間に通して幅 5 2 . 0 m m 、長さ 1 9 3 m m の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 4 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ 1 4 及び 1 5 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填したフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在した外面層形成部材 1 6 を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔 5 1 を有するとともに、円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5

と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的な一体性を有するように構成されており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 2 1 ~ 2 4>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてリン酸エステル、具体的にはリン酸ジフェニルの粉末を (2 1) 1 . 0 重量部、(2 2) 2 . 0 重量部、(2 3) 4 . 2 重量部、(2 4) 6 . 4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1 0 0 0 ℃の温度で

5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 2 4 0 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、リン酸ジフェニルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0 . 3 8 m m の膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材 6 とした。この耐熱シート材 6 は、(2 1) リン酸ジフェニル 1 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 9 . 0 重量 % 、(2 2) リン酸ジフェニル 2 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 8 . 0 重量 % 、(2 3) リン酸ジフェニル 4 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 6 . 0 重量 % 、(2 4) リン酸ジフェニル 6 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 4 . 0 重量 % を含んでいる。

このようにして作製した上記 (2 1) ないし (2 4) の成分組成からなる耐熱シート材 6 を、それぞれ幅 5 2 m m 、長さ 6 5 5 m m に切断した。

前記実施例と同様の金網 4 からなる補強材 5 を準備し、前記耐熱シート材 6 と補強材 5 とで前記実施例と同様にして筒状母材 1 3 を作製した。

上記 (2 1) ないし (2 4) の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 4 8 m m 、長さ 1 9 3 m m に切断した。

前記実施例と同様にして網目が 4 m m の円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ 2 及び 3 間に通して幅 5 2

mm、長さ 193 mm の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 4 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填したリン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在した外面層形成部材 16 を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔 51 を有するとともに、円筒内面 52 と部分凸球面状面 53 と部分凸球面状面 53 の大径側及び小径側の環状の端面 54 及び 55 とにより規定された球帯状基体 56 と、球帯状基体 56 の部分凸球面状面 53 に一体的に形成された外層 57 とを備えた球帯状シール体 58 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 56 は、リン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 57 は、リン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層 57 において外部に露出した部分凸球面状外面 59 は、

リン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 2 5 ~ 2 8 >

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物として亜リン酸エステル、具体的には亜リン酸トリフェニルの溶液を（2 5）1 . 0 重量部、（2 6）2 . 0 重量部、（2 7）4 . 2 重量部、（2 8）6 . 4 重量部それぞれ噴霧状に配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1 0 0 0 ℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 2 4 0 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、亜リン酸トリフェニルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0 . 3 8 m m の膨張黒鉛シートを作製した。この

ようにして作製した膨張黒鉛シートは、(25) 亜リン酸トリフェニル 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(26) 亜リン酸トリフェニル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(27) 亜リン酸トリフェニル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(28) 亜リン酸トリフェニル 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

このようにして作製した上記 (25) ないし (28) の成分組成からなる耐熱シート材 6 を、それぞれ幅 52 mm、長さ 655 mm に切断した。

前記実施例と同様の金網 4 からなる補強材 5 を準備し、前記耐熱シート材 6 と補強材 5 とで前記実施例と同様にして筒状母材 13 を作製した。

上記 (25) ないし (28) の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した。

前記実施例と同様にして網目が 4 mm の円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ 2 及び 3 間に通して幅 52 mm、長さ 193 mm の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 4 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填した亜リン酸トリフェニル 及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在し

た外面層形成部材 1 6 を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔 5 1 を有するとともに、円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、亜リン酸トリフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、亜リン酸トリフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、亜リン酸トリフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱

シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 29 ~ 32>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物として次亜リン酸エステル、具体的にはジメチルホスホナイトの粉末を (29) 1.0 重量部、(30) 2.0 重量部、(31) 4.2 重量部、(32) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、ジメチルホスホナイトは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(25) ジメチルホスホナイト 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(26) ジメチルホスホナイト 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(27) ジメチルホスホナイト 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(28) ジメチルホス

ホナイト 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

このようにして作製した上記 (29) ないし (32) の成分組成からなる耐熱シート材 6 を、それぞれ幅 52 mm、長さ 655 mm に切断した。

前記実施例と同様の金網 4 からなる補強材 5 を準備し、前記耐熱シート材 6 と補強材 5 とで前記実施例と同様にして筒状母材 13 を作製した。

上記 (29) ないし (32) の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した。

前記実施例と同様にして網目が 4 mm の円筒状編組金網を作製し、これを一對のローラ 2 及び 3 間に通して幅 52 mm、長さ 193 mm の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 4 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一對のローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填したジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在した外面層形成部材 16 を作製した。

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔 51 を有するとともに、円筒内面 52 と部分凸球面状面 53 と部分凸球面状面 53 の大径側及び小径側の環状の端面 54 及び 55 とにより規定された球帯状基体 56 と、球帯状基

体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製した。この圧縮成形により、球帯状基体 5 6 は、ジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、ジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、ジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材 5 とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 3 3 ~ 3 9>

実施例 5、実施例 11、実施例 15、実施例 19、実施例 23、実施例 27 及び実施例 31 と同様の耐熱シート材 6 及び金網 4 からなる補強材 5 を準備し、耐熱シート材 6 と補強材 5 とで前記実施例と同様にしてそれぞれ筒状母材 13 を作製した。

上記各筒状母材 13 を形成する耐熱シート材 6 と同様の耐熱シート材 6 を別途準備し、幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した耐熱シート材 6 の一方の表面に、平均粒径 7 μ m の窒化ホウ素 85 重量%、平均粒径 0.6 μ m のアルミナ粉末 15 重量% からなる潤滑組成物を固形分として 30 重量% 分散含有した水性ディスパージョン（窒化ホウ素 25.5 重量%、アルミナ 4.5 重量% 及び水分 70 重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を 3 回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層 18 を形成した。

前記実施例と同様の帯状金網 4 を準備し、該帯状金網 4 内に潤滑組成物の潤滑すべり層 18 を具備した耐熱シート材 6 を挿入するとともに、これらを一対のローラ 19 及び 20 間に通して一体化させ、一方の面に補強材 5 と該補強材 5 の網目を充填した潤滑すべり層 18 の潤滑組成物とが混在した外層形成部材 21 を作製した。

前記筒状母材 13 の外周面に、この外層形成部材 21 を潤滑すべり層 18 の面を外側にして捲回してそれぞれ予備円筒成形体 22 を作製した。以下、前記実施例と同様の方

法で、中央部に貫通孔 5 1 を有するとともに円筒内面 5 2 と部分凸球面状面 5 3 と部分凸球面状面 5 3 の大径側及び小径側の環状の端面 5 4 及び 5 5 とにより規定された球帯状基体 5 6 と、球帯状基体 5 6 の部分凸球面状面 5 3 に一体的に形成された外層 5 7 とを備えた球帯状シール体 5 8 を作製した。

この圧縮成形により、球帯状基体 5 7 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 3）、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 4）、ジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 5）、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 6）、リン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 7）、亜リン酸トリフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 8）、ジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 3 9）と、金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的な一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 5 7 は、潤滑すべり層 1 8 と潤滑すべり層 1 8 に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造

的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素 85 重量 % とアルミナ 15 重量 % とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網 4 からなる補強材 5 とを有しており、外層 57 において外部に露出した部分凸球面状外面 59 は、潤滑組成物と補強材 5 とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔 51 を規定する円筒内面 52 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 56 を形成する耐熱材が露出しており、環状端面 54 及び 55 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

<実施例 40 ~ 46>

実施例 5、実施例 11、実施例 15、実施例 19、実施例 23、実施例 27 及び実施例 31 と同様の耐熱シート材 6 及び金網 4 からなる補強材 5 を準備し、耐熱シート材 6 と補強材 5 とで前記実施例と同様にしてそれぞれ筒状母材 13 を作製した。

上記各筒状母材 13 を形成する耐熱シート材 6 と同様の耐熱シート材 6 を別途準備し、幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した耐熱シート材 6 の一方の表面に、平均粒径 7 μ m の窒化ホウ素 85 重量 %、平均粒径 0.6 μ m のアル

ミナ粉末 15 重量% からなる潤滑組成物を 100 重量部とし、これに平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末を 50 重量部含有した潤滑組成物（窒化ホウ素 56.7 重量%、アルミナ 10 重量% 及びポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量%）を固形分として 30 重量% 分散含有した水性ディスパーション（窒化ホウ素 17 重量%、アルミナ 3 重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 10 重量% 及び水分 70 重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を 3 回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層 18 を形成した。

前記実施例と同様の帯状金網 4 を準備し、該帯状金網 4 内に潤滑組成物の潤滑すべり層 18 を具備した耐熱シート材 6 を挿入するとともに、これらを一对のローラ 19 及び 20 間に通して一体化させ、一方の面に補強材 5 と該補強材 5 の網目を充填した潤滑すべり層 18 の潤滑組成物とが混在した外層形成部材 21 を作製した。

前記筒状母材 13 の外周面に、この外層形成部材 21 を潤滑すべり層 18 の面を外側にして捲回してそれぞれ予備円筒成形体 22 を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔 51 を有するとともに円筒内面 52 と部分凸球面状面 53 と部分凸球面状面 53 の大径側及び小径側の環状の端面 54 及び 55 とにより規定された球帯状基体 56 と、球帯状基体 56 の部分凸球面状面 53 に一

体的に形成された外層 57 とを備えた球帯状シール体 58 を作製した。

この圧縮成形により、球帯状基体 57 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 40）、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 41）、ジフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 42）、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 43）、リン酸ジフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 44）、亜リン酸トリフェニル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 45）、ジメチルホスホナイト及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6（実施例 46）と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 57 は、潤滑すべり層 18 と潤滑すべり層 18 に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素 56.7 重量%とアルミナ 10 重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網 4 からなる補強材 5

とを有しており、外層 5 7 において外部に露出した部分凸球面状外面 5 9 は、潤滑組成物と補強材 5 とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔 5 1 を規定する円筒内面 5 2 には、圧縮された耐熱シート材 6 が露出した面となる結果、球帯状基体 5 6 を形成する耐熱材が露出しており、環状端面 5 4 及び 5 5 は、耐熱シート材 6 において補強材 5 から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材 6 からなる耐熱材で覆われている。

< 比較例 1 >

耐熱シート材として、幅 5 2 mm、長さ 6 5 5 mm、厚さ 0. 4 mm の膨張黒鉛シート（日本カーボン社製「ニカフィルム（商品名）」）を準備した。補強材として前記実施例 1 と同様の帯状金網（幅 3 5 mm、長さ 3 2 0 mm）を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側に補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回して最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向にはみ出している。

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅 4 8 mm、長さ 1 9 3 mm に切断した。この耐熱

シート材の一方の表面に、前記実施例 30 と同様の潤滑組成物（窒化ホウ素 56.7 重量％、アルミナ 10 重量％、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量％）を固形分として 30 重量％分散含有した水性ディスパーション（窒化ホウ素 25.5 重量％、アルミナ 4.5 重量％及び水分 70 重量％）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を 3 回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

前記実施例 1 と同様の幅 52 mm、長さ 193 mm の帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一対のローラ間に通して一体化させ、一方の面に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を外側にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例 1 と同様の方法で球帯状シール体を作製した。

このようにして作製した球帯状シール体において、球帯状基体は、耐熱材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑す

べり層に一体化された金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合っ て構造的 一体性を有する ように構成されて、窒化ホウ素 56.7 重量%とアルミナ 10 重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔を規定する円筒内面には、圧縮された耐熱シート材が露出した面となる結果、球帯状基体を形成する耐熱材が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱材で覆われている。

< 比較例 2 >

前記比較例 1 と同様の膨張黒鉛シートを準備した。濃度 25%の第一リン酸アルミニウム水溶液を準備し、この水溶液を膨張黒鉛シートの表面全体にローラ塗りし、その後、乾燥炉にて 150℃の温度で 20 分間乾燥させて該膨張黒鉛シートの表面全体に 0.07 g / 100 cm² の一様な耐熱被膜を形成し、これを耐熱シート材とし、この耐熱シート材を幅 52 mm、長さ 655 mm に切断した。

補強材として前記実施例 1 と同様の帯状金網（幅 35 m

m、長さ 3 2 0 m m) を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側にこの補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回した最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向に突出している。

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅 4 8 m m、長さ 1 9 3 m m に切断した。この耐熱シート材の一方の表面に、前記実施例 3 0 と同様の潤滑組成物（窒化ホウ素 5 6 . 7 重量%、アルミナ 1 0 重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 3 3 . 3 重量%）を固形分として 3 0 重量% 分散含有した水性ディスパーション（窒化ホウ素 2 5 . 5 重量%、アルミナ 4 . 5 重量% 及び水分 7 0 重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を 3 回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

前記実施例 1 と同様の幅 5 2 m m、長さ 1 9 3 m m の帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一対のローラ間に通して一体化させ、一方の面に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を外側

にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例 1 と同様の方法で球帯状シール体を作製した。

このようにして作製した球帯状シール体において、球帯状基体は、第一リン酸アルミニウムからなる耐熱被膜を備えた耐熱シート材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑すべり層に一体化された金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素 56.7 重量%とアルミナ 10 重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔を規定する円筒内面には、圧縮された耐熱材が露出した面となる結果、第一リン酸アルミニウムからなる耐熱被膜が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、第一リン酸アルミニウムからなる耐熱被膜で覆われている。

< 比較例 3 >

前記比較例 1 と同様の膨張黒鉛シートを準備した。濃度 25 % の第一リン酸アルミニウム水溶液を準備し、この水溶液 30 g に平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ のフッ化カルシウム粉末 5 g を配合し混合物を得た。この混合物を前記膨張黒鉛シートの表面全体にローラ塗りし、その後、乾燥炉にて 150°C の温度で 20 分間乾燥させて、膨張黒鉛シートの表面全体に $0.3\ \text{g} / 100\ \text{cm}^2$ の一様な厚さの耐熱被膜（フッ化カルシウムと第一リン酸アルミニウムとの重量比率は 1 : 1.5）を形成し、これを耐熱被膜を備えた耐熱シート材とし、この耐熱シート材を幅 52 mm、長さ 655 mm に切断した。

補強材として前記実施例 1 と同様の帯状金網（幅 35 mm、長さ 320 mm）を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側にこの補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回した最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向に突出している。

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅 48 mm、長さ 193 mm に切断した。この耐熱シート材の一方の表面に、前記実施例 30 と同様の潤滑組成物（窒化ホウ素 56.7 重量%、アルミナ 10 重量%、

ポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量%) を固形分として 30 重量% 分散含有した水性ディスパーション (窒化ホウ素 25.5 重量%、アルミナ 4.5 重量% 及び水分 70 重量%) をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を 3 回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

前記実施例 1 と同様の幅 52 mm、長さ 193 mm の帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一対のローラ間に通して一体化させ、一方の面に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を外側にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例 1 と同様の方法で球帯状シール体を作製した。

このようにして作製した球帯状シール体において、球帯状基体は、第一リン酸アルミニウムとフッ化カルシウムからなる耐熱被膜を備えた耐熱シート材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑すべり層に一体化された金網からなる補

強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素 56.7 重量%とアルミナ 10 重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂 33.3 重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔を規定する円筒内面には、圧縮された耐熱材が露出した面となる結果、第一リン酸アルミニウムからなる耐熱被膜が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、第一リン酸アルミニウムとフッ化カルシウムからなる耐熱被膜で覆われている。

上述した実施例及び比較例からなる球帯状シール体について、図 18 に示す排気管継手装置を使用して、1 サイクル毎における摩擦トルク (N・m)、異常摩擦音の発生の有無及び酸化減量 (重量減少) について試験した結果を説明する。

<試験条件>

コイルばねによる押圧力 (スプリングセットフォース)
: 706 N
揺動角 : $\pm 3^{\circ}$

揺動周波数：12ヘルツ（Hz）

雰囲気温度（図18に示す凹球面部302の外表面温度）：720℃

<試験方法>

室温にて12Hzの振動数で±3°の揺動運動を1回として45,000回行ったのち、該揺動運動を継続しながら雰囲気温度を720℃の温度まで昇温（昇温中の揺動回数45,000回）し、該雰囲気温度が720℃の温度に到達した時点で115,000回の揺動運動を行い、ついで該揺動運動を継続しながら雰囲気温度を室温まで降温（降温中の揺動回数45,000回）するという全揺動回数250,000回を1サイクルとして4サイクル行う。

異常摩擦音の発生の有無の評価は次のようにして行った。

評価記号A：異常摩擦音の発生のないもの。

評価記号B：試験片に耳を近づけた状態で、かすかに異常摩擦音が聴こえるもの。

評価記号C：定位置（試験片から1.5m離れた位置）では生活環境音に掻き消され、一般には判別し難いが試験担当者には異常摩擦音として判別できるもの。

評価記号D：定位置で誰でも異常摩擦音（不快音）として判別できるもの。

ガス漏れ量（リットル／min）は、図18に示す排気管球面継手の一方の排気管100の開口部を閉塞し、他方の排気管300側から0.5kgf/cm²の圧力で乾燥空気を流入し、継手部分（球帯状シール体58の部分凸球面状面の外面53と径拡大部301との摺接部、球帯状シール体58の円筒内面52と排気管100の管端部101との嵌合部及び端面54と排気管100に立設されたフランジ200との当接部）からの漏れ量を流量計にて、1,000,000回試験後を測定した。

上記試験方法によって得られた実施例1から実施例8の球帯状シール体58の試験結果を表1及び表2に、実施例9から実施例12の球帯状シール体58の試験結果を表3に、実施例13から実施例16の球帯状シール体58の試験結果を表4に、実施例17から実施例20の球帯状シール体58の試験結果を表5に、実施例21から実施例24の球帯状シール体58の試験結果を表6に、実施例25から実施例28の球帯状シール体58の試験結果を表7に、実施例29から実施例32の球帯状シール体58の試験結果を表8に、実施例33から実施例36の球帯状シール体58の試験結果を表9に、実施例37から実施例39の球帯状シール体58の試験結果を表10に、実施例40から実施例43の球帯状シール体58の試験結果を表11に、実施例44から実施例46の球帯状シール体58の試験結

果を表 1 2 に、比較例 1 から比較例 3 の球帯状シール体の試験結果を表 1 3 に示す。

表 1

	実 施 例			
	1	2	3	4
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.9	99.5	99.0	98.0
<有機リン化合物>				
フェニルホスホン酸	0.1	0.5	1.0	2.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~12.5	9.1~12.2	9.0~12.3	9.2~12.4
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	44.9	44.9	45.2	45.1
シール体の試験後重量	39.1	39.1	39.8	39.7
重量減少率(%)	13	13	12	12
ガス漏れ量	0.45	0.43	0.42	0.38

表 2

	実 施 例			
	5	6	7	8
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	96.0	94.0	92.0	90.0
<有機リン化合物>				
フェニルホスホン酸	4.0	6.0	8.0	10.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~11.8	9.1~12.0	9.3~12.2	9.3~12.4
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.9	45.6	45.6	45.8
シール体の試験後重量	41.0	40.4	40.3	40.1
重量減少率(%)	10.7	11.4	11.6	12.4
ガス漏れ量	0.32	0.34	0.34	0.38

表 3

	実 施 例			
	9	10	11	12
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
フェニルホスホン酸ジエチル	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.2~12.3	9.5~12.7	9.0~11.8	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.7	45.6	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.2	40.7	40.8	40.5
重量減少率(%)	12	10.7	10.5	11.6
ガス漏れ量	0.43	0.40	0.33	0.35

表 4

	実 施 例			
	13	14	15	16
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
ジフェニルホスフィン酸	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.1~12.2	9.2~12.3	9.0~11.8	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.6
シール体の試験後重量	40.4	40.7	40.7	40.4
重量減少率(%)	11.8	11.1	10.7	11.4
ガス漏れ量	0.41	0.42	0.34	0.36

表 5

	実 施 例			
	17	18	19	20
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
フェニルホスフィン酸	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.1~12.5	9.3~12.2	9.0~11.7	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.3	40.7	40.7	40.4
重量減少率(%)	12.0	11.1	10.7	11.8
ガス漏れ量	0.44	0.42	0.32	0.34

表 6

	実 施 例			
	21	22	23	24
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
(リン酸エステル)				
リン酸ジフェニル	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~12.3	9.3~12.2	9.0~11.8	9.2~12.2
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.6
シール体の試験後重量	40.4	40.7	40.7	40.4
重量減少率(%)	11.8	11.1	10.7	11.4
ガス漏れ量	0.44	0.40	0.34	0.36

表 7

	実 施 例			
	25	26	27	28
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
(亜リン酸エステル)				
亜リン酸トリフェニル	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.2~12.6	9.3~12.2	9.0~11.8	9.2~12.2
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.6	45.8	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.0	40.3	40.6	40.5
重量減少率(%)	12.2	12.0	11.0	11.6
ガス漏れ量	0.46	0.44	0.40	0.38

表 8

	実 施 例			
	29	30	31	32
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>				
(次亜リン酸エステル)				
ジメチルホスホナイト	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.3~12.6	9.3~12.4	9.0~12.0	9.0~12.4
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.6	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.1	40.1	40.5	40.5
重量減少率(%)	12.4	12.1	11.2	11.6
ガス漏れ量	0.48	0.46	0.44	0.40

表 9

	実 施 例			
	33	34	35	36
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸	4.0			
フェニルホスホン酸ジエチル		4.0		
ジフェニルホスフィン酸			4.0	
フェニルホスフィン酸				4.0
リン酸ジフェニル				
亜リン酸トリフェニル				
ジメチルホスホナイト				
(外層の潤滑組成物)				
窒化ホウ素	85			
アルミナ	15			
(試験結果)				
摩擦トルク	8.0~11.6	8.0~11.8	8.2~11.6	8.2~12.0
異常摩擦音の判定	A	A	A	A
シール体に試験前重量	46.5	46.3	46.2	46.3
シール体の試験後重量	41.5	41.4	41.2	41.4
重量減少率(%)	10.8	10.6	10.8	10.6
ガス漏れ量	0.32	0.33	0.34	0.35

表 1 0

	37	38	39
(耐熱材の成分組成)			
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸			
フェニルホスホン酸ジエチル			
ジフェニルホスフィン酸			
フェニルホスフィン酸			
リン酸ジフェニル	4.0		
亜リン酸トリフェニル		4.0	
ジメチルホスホナイト			4.0
(外層の潤滑組成物)			
窒化ホウ素	85		
アルミナ	15		
(試験結果)			
摩擦トルク	8.2~11.7	8.4~11.6	8.4~11.8
異常摩擦音の判定	A	A	A
シール体に試験前重量	46.4	46.3	46.4
シール体の試験後重量	41.4	41.2	41.2
重量減少率(%)	10.7	11.0	11.2
ガス漏れ量	0.34	0.38	0.42

表 1 1

	実 施 例			
	40	41	42	43
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸	4.0			
フェニルホスホン酸ジエチル		4.0		
ジフェニルホスフィン酸			4.0	
フェニルホスフィン酸				4.0
リン酸ジフェニル				
亜リン酸トリフェニル				
ジメチルホスホナイト				
(外層の潤滑組成物)				
窒化ホウ素	56.7			
アルミナ	10			
PTFE	33.3			
(試験結果)				
摩擦トルク	7.6~11.6	7.8~11.8	7.9~11.8	8.0~12.0
異常摩擦音の判定	A	A	A	A
シール体に試験前重量	46.5	46.3	46.2	46.3
シール体の試験後重量	41.5	41.4	41.2	41.4
重量減少率(%)	10.8	10.6	10.8	10.6
ガス漏れ量	0.32	0.33	0.34	0.35

表 1 1 において、P T F E は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を表す。

表 1 2

	実 施 例		
	44	45	46
(耐熱材の成分組成)			
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸			
フェニルホスホン酸ジエチル			
ジフェニルホスフィン酸			
フェニルホスフィン酸			
リン酸ジフェニル	4.0		
垂リン酸トリフェニル		4.0	
ジメチルホスホナイト			4.0
(外層の潤滑組成物)			
窒化ホウ素	56.7		
アルミナ	10		
PTFE	33.3		
(試験結果)			
摩擦トルク	7.8～11.6	7.4～11.6	7.5～11.8
異常摩擦音の判定	A	A	A
シール体に試験前重量	46.4	46.3	46.4
シール体の試験後重量	41.4	41.2	41.2
重量減少率(%)	10.7	11.0	11.2
ガス漏れ量	0.34	0.38	0.42

表 1 2 において、P T F E は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を表す。

表 1 3

	比 較 例		
	1	2	3
(試験結果)			
摩擦トルク	7.8~12.0	8.0~11.5	8.1~12.2
異常摩擦音の判定	A	A	A
シール体に試験前重量	47.5	47.8	48.2
シール体の試験後重量	30.4	34.4	40.9
重量減少率(%)	36	28	24
ガス漏れ量	5.8	1.8	1.3

試験結果におけるシール体の試験前重量（g）及び試験後重量（g）から、実施例からなる球帯状シール体は、700℃を越える高温条件下において、該シール体を構成する膨張黒鉛の酸化消耗による重量減少率が13%以下であり、比較例との対比において、優れた耐酸化性を有していることが判る。また、有機リン化合物及び膨張黒鉛からなる耐熱シート材は、通常の膨張黒鉛シートが具有する可撓性を具備していることから、球帯状シール体の製造方法における曲げ工程においても、何等の支障を生じることなく行うことができた。

請求の範囲

1. 円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帯状基体と、この球帯状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に使用される球帯状シール体であって、球帯状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状の外面は、耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面となっていることを特徴とする球帯状シール体。

2. 円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帯状基体と、この球帯状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に使用される球帯状シール体であって、球帯状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、少

なくとも窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状の外面は、前記潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっていることを特徴とする球帯状シール体。

3. 潤滑組成物は、窒化ホウ素 70～90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10～30 重量%とを含んでいる請求の範囲 2 に記載の球帯状シール体。

4. 潤滑組成物は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含んでいる請求の範囲 2 又は 3 に記載の球帯状シール体。

5. 潤滑組成物は、窒化ホウ素 70～90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10～30 重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の 100 重量部に対して 200 重量部以下の割合のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる請求の範囲 2 から 4 のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

6. 潤滑組成物は、窒化ホウ素 70～90 重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が 10～30 重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の 100 重量部に対して 50～150 重量部の割合のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる請求の範囲 2 から 4 のいずれか

一つに記載の球帯状シール体。

7. 円筒内面には、球帯状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求の範囲1から6のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

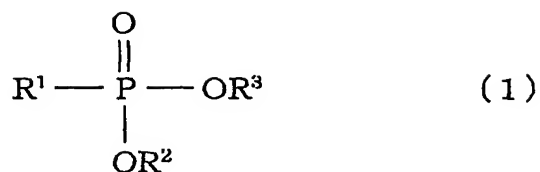
8. 円筒内面には、球帯状基体の金網からなる補強材が露出している請求の範囲1から7のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

9. 両環状の端面のうちの少なくとも一方の端面には、球帯状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求の範囲1から8のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

10. 耐熱材は、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでいる請求の範囲1から9のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

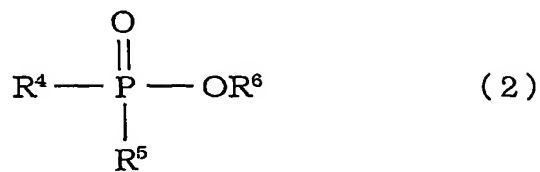
11. 有機リン化合物は、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルから選択される請求の範囲1から10のいずれか一つに記載の球帯状シール体。

12. 有機ホスホン酸及びそのエステルは、下記一般式(1)で表される請求の範囲11に記載の球帯状シール体。



〔式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

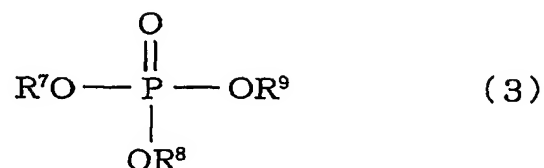
13. 有機ホスフィン酸及びそのエステルは、下記一般式（２）で表される請求の範囲11に記載の球帯状シール体。



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

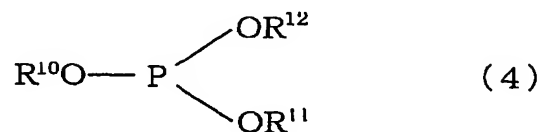
14. リン酸エステルが下記一般式（３）で表される請求

の範囲11に記載の球帯状シール体。



〔式(3)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。〕

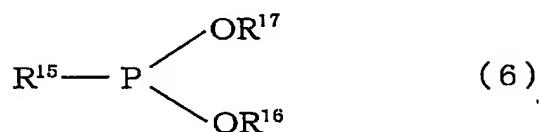
15. 亜リン酸エステルが下記一般式(4)で表わされる亜リン酸トリエステル並びに下記一般式(5)で表わされる亜リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルから選択される請求の範囲11に記載の球帯状シール体。



〔式(4)、(5)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール

部とからなるアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。]

16. 次亜リン酸エステルが下記一般式(6)で表される次亜リン酸ジエステル(ホスホナイト)又は下記一般式(7)で表される次亜リン酸モノエステルである請求の範囲11に記載の球帯状シール体。



[式(6)、(7)中、 R^{15} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。]

1 / 7

FIG. 1

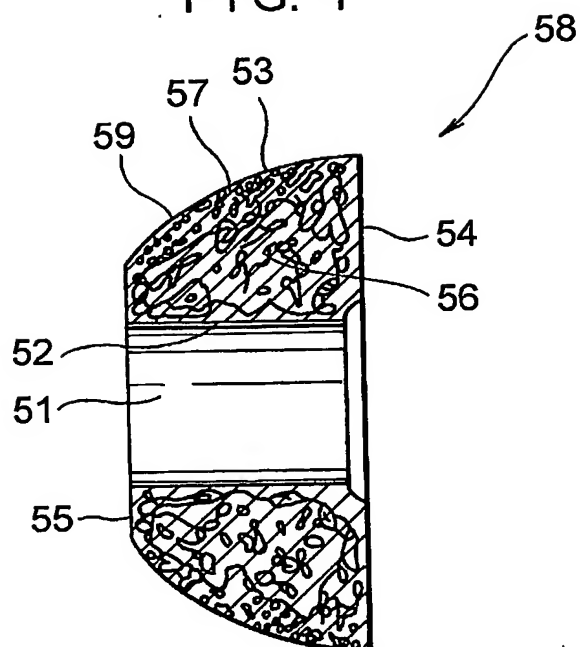
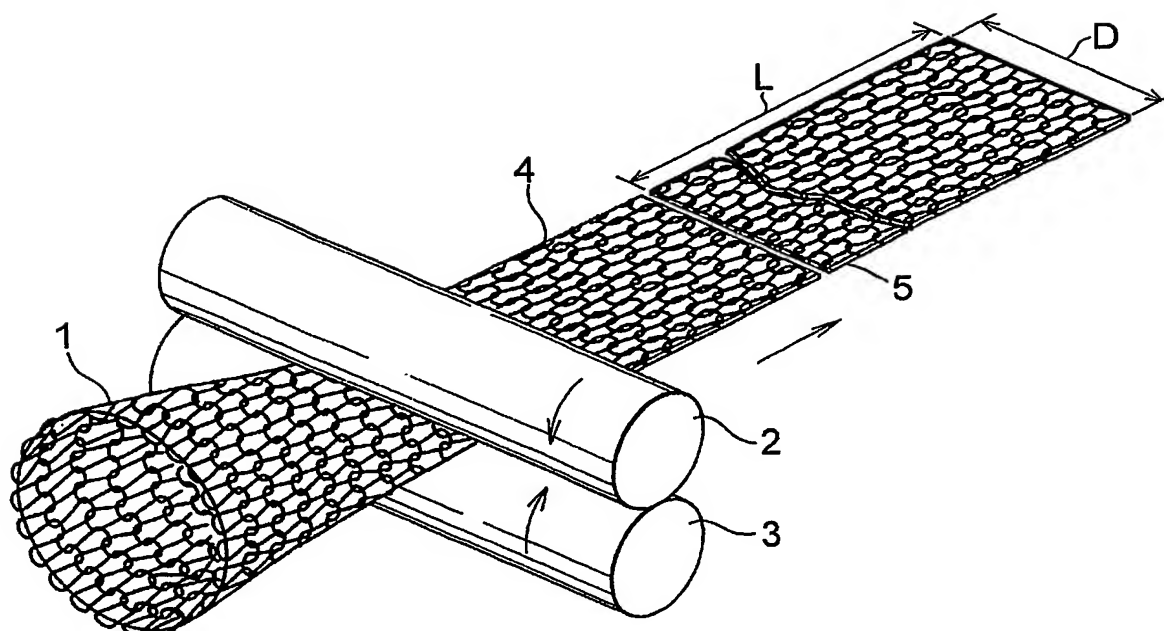


FIG. 2



2 / 7

FIG. 3

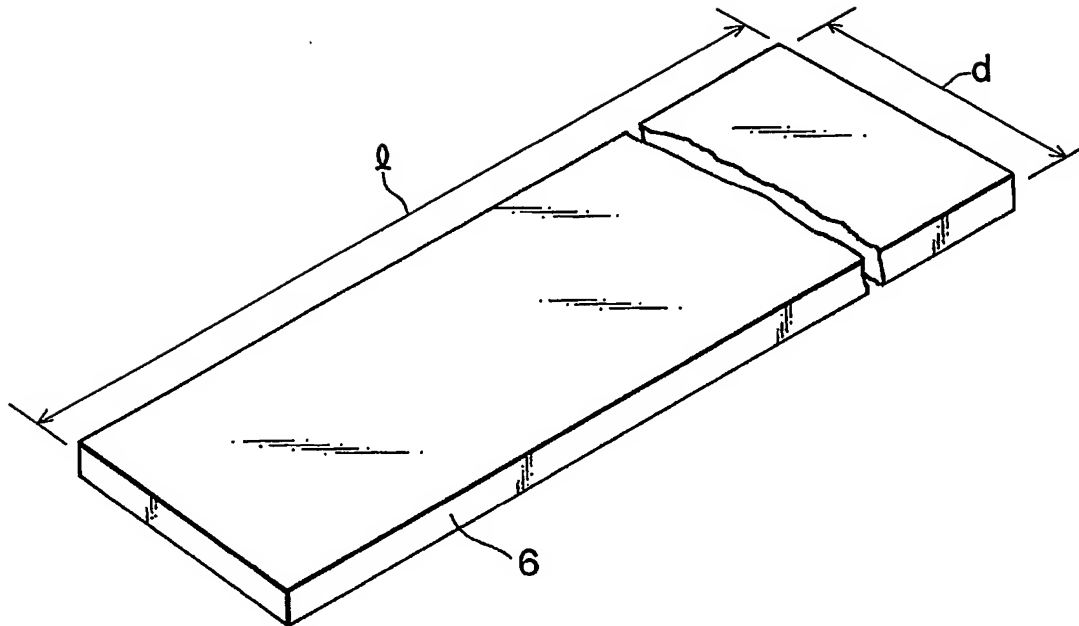
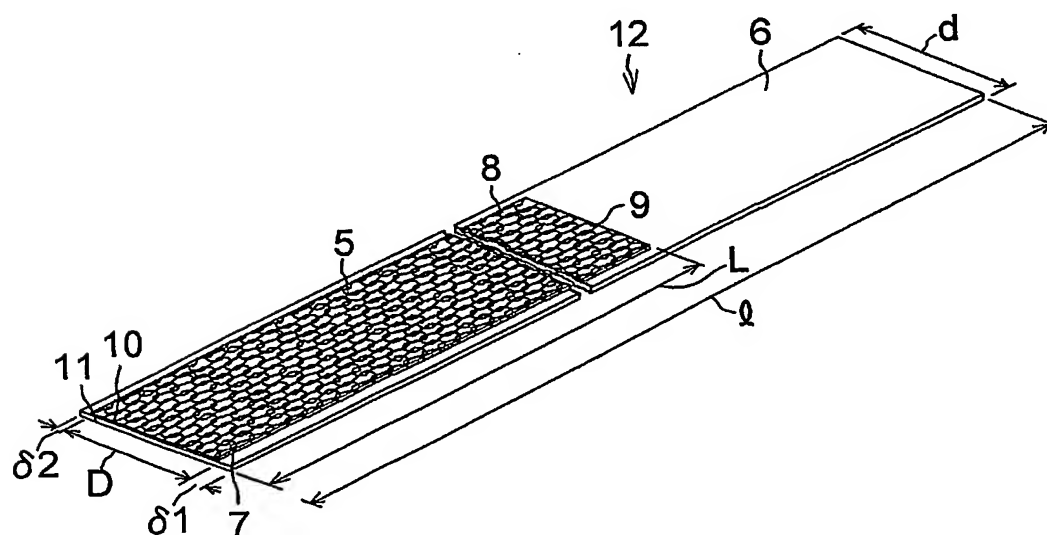


FIG. 4



3 / 7

FIG. 5

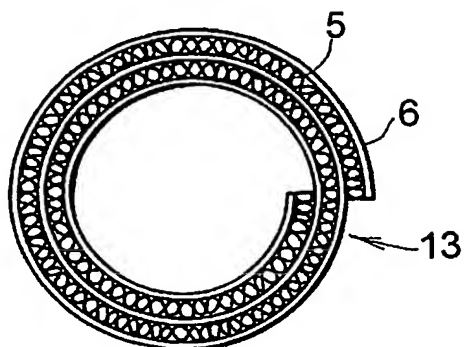


FIG. 6

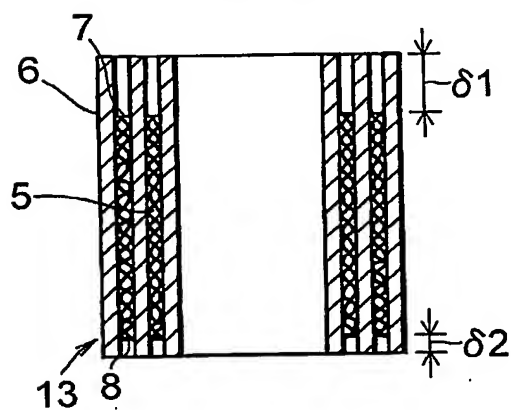
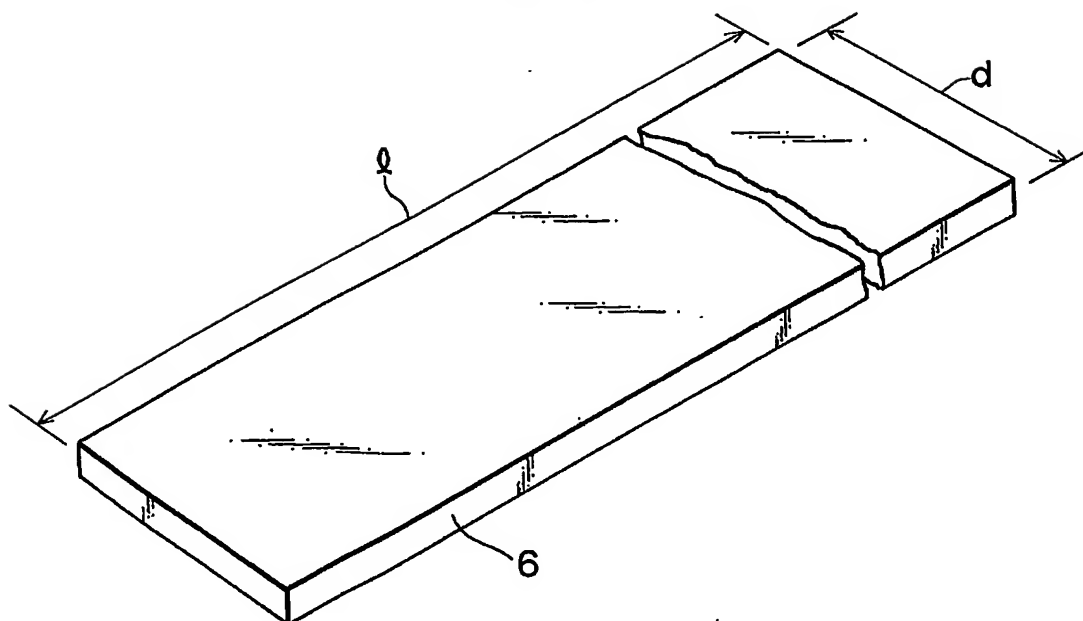


FIG. 7



4 / 7

FIG. 8

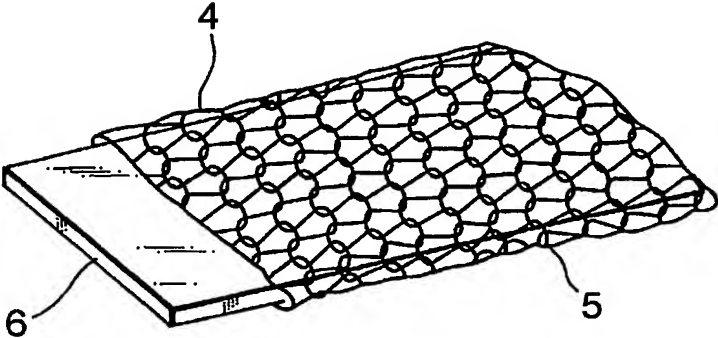


FIG. 9

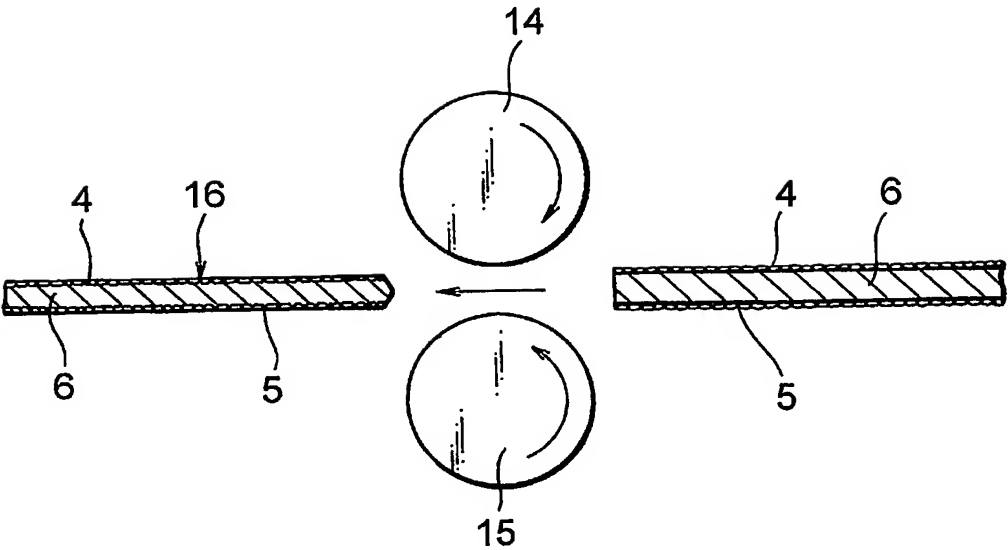
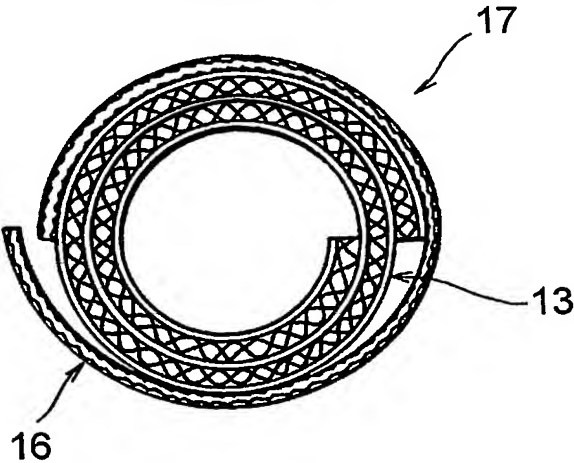


FIG. 10



5 / 7

FIG. 11

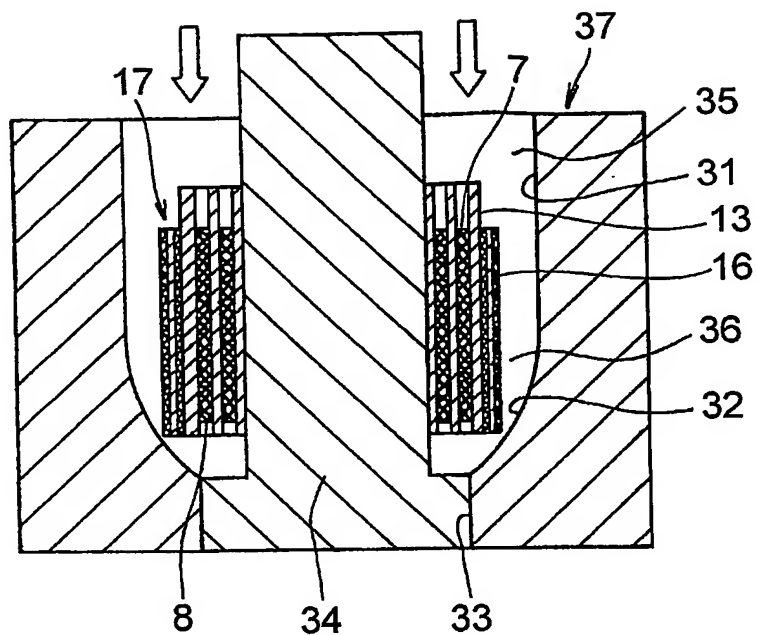


FIG. 12

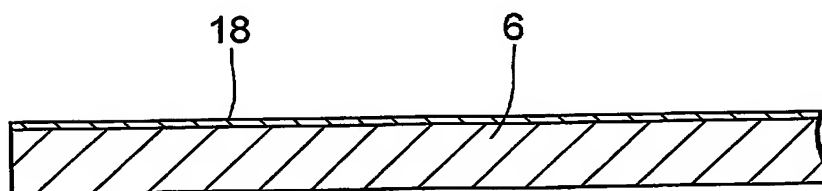
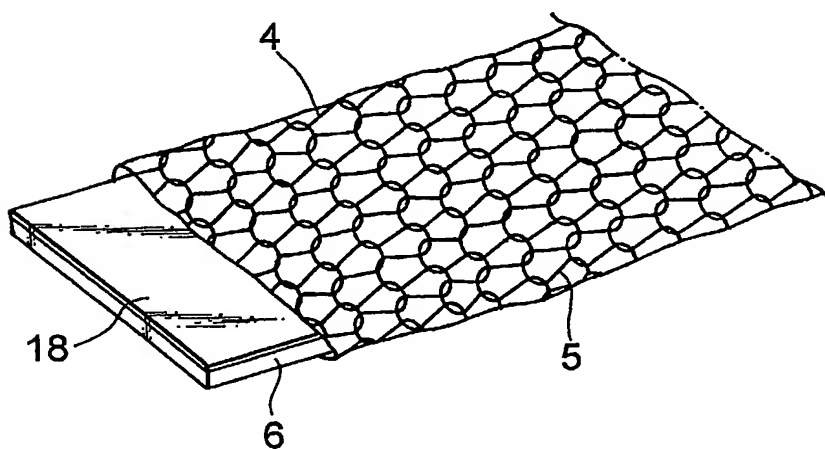


FIG. 13



6 / 7

FIG. 14

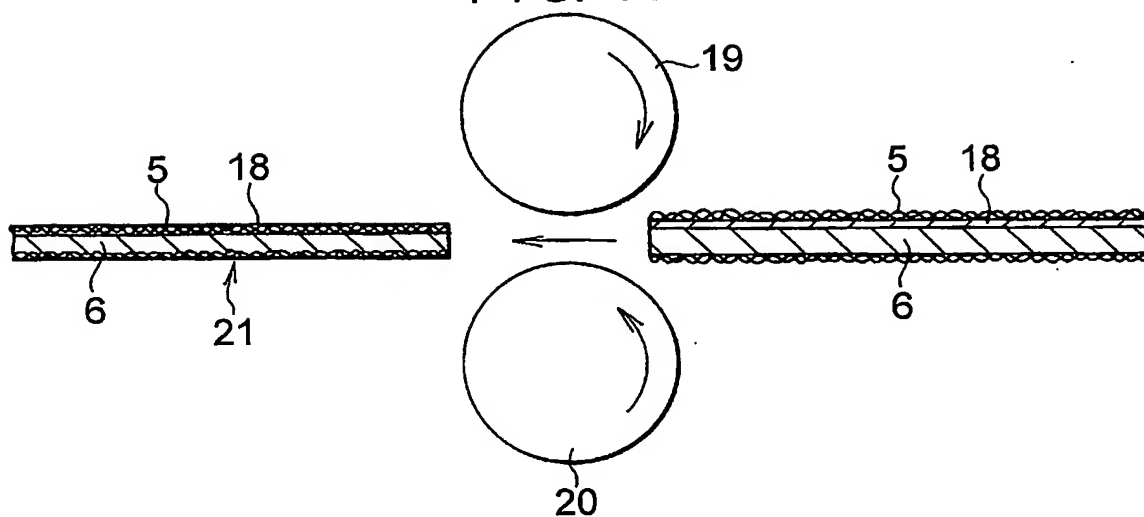


FIG. 15

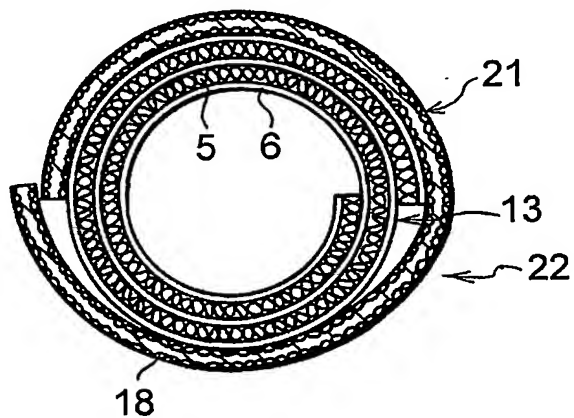
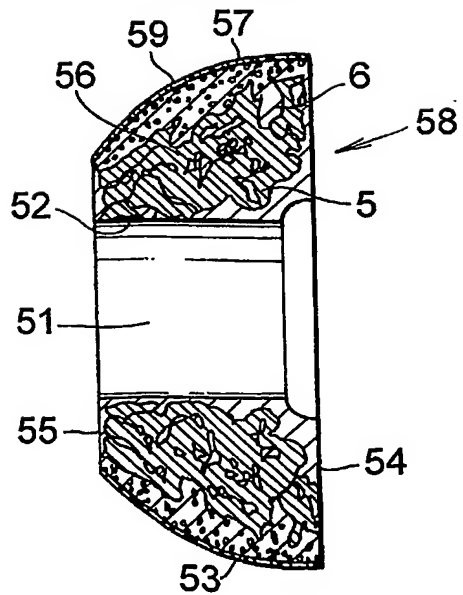


FIG. 16



7 / 7

FIG. 17

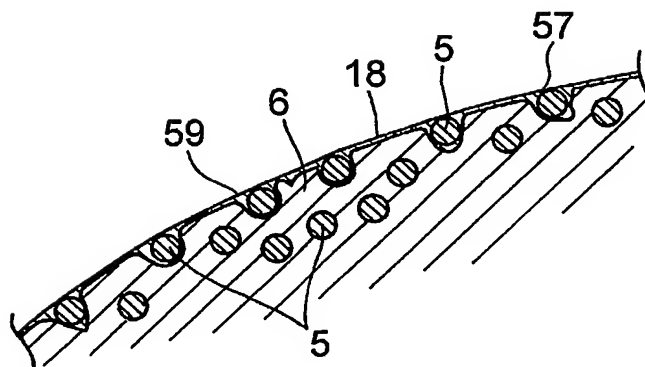
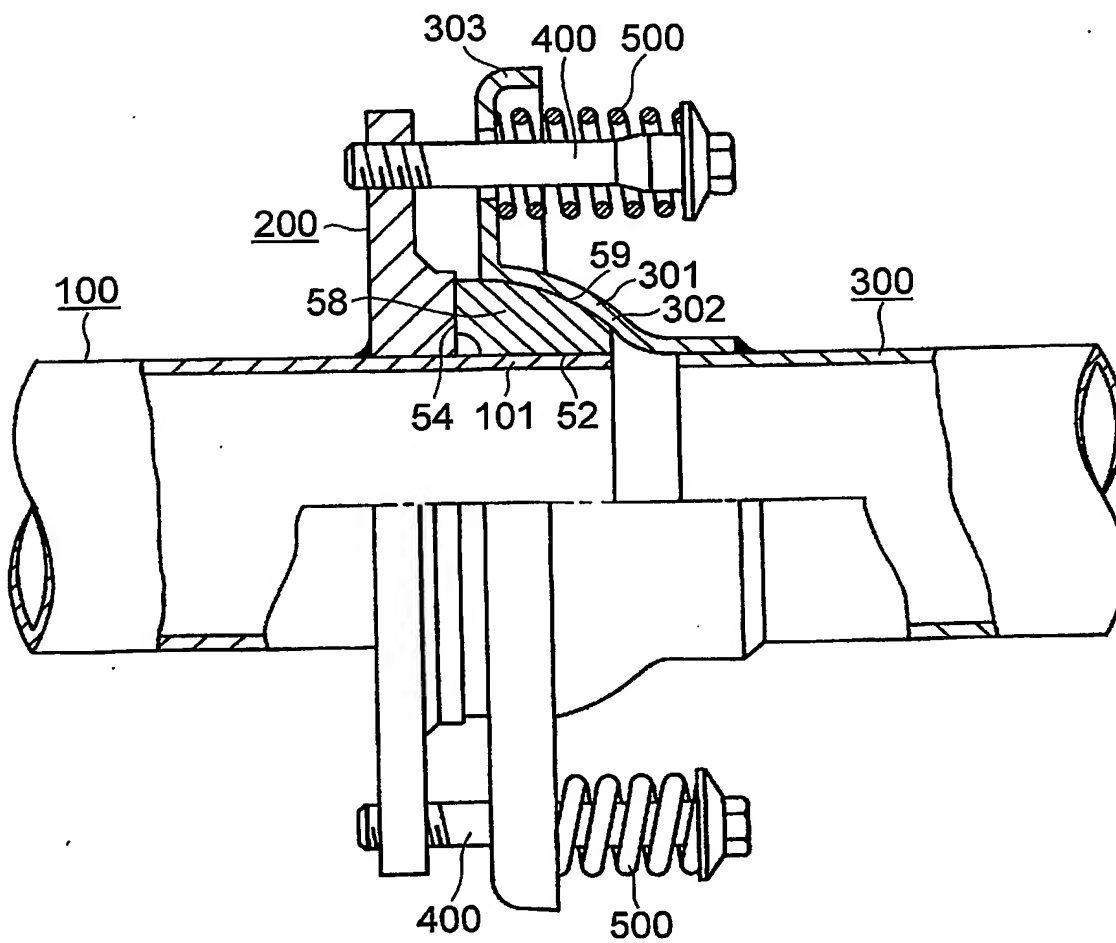


FIG. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16J15/12, F16J15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16J15/12, F16J15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5997979 A. (OILES CORP.), 07 December, 1999 (07.12.99), Full text; all drawings & JP 10-9397 A Full text; all drawings & JP 10-9396 A	1-16
Y	US 5499825 A (OILES CORP.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text; all drawings & JP 3139179 B2 Full text; all drawings & GB 2271398 A & FR 2696804 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2635108 B2 (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 30 July, 1997 (30.07.97), Claims; page 2, right column, lines 20 to 35 (Family: none)	1-16
Y	JP 2001-153230 A (Kyowa Ltd.), 08 June, 2001 (08.06.01), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0020] (Family: none)	1-16
Y	JP 2001-131426 A (Toray Industries, Inc.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claim 1; Par. Nos. [0009], [0077] (Family: none)	1-16
Y	JP 10-110158 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claim 1; Par. Nos. [0041], [0045] to [0048] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-265799 A (Canon Inc.), 18 September, 2002 (18.09.02), Par. Nos. [0001], [0032] to [0038] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-69286 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. Nos. [0030] to [0037] (Family: none)	1-16
Y	JP 2001-262146 A (Tosoh Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Par. Nos. [0027] to [0030] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl⁷ F16J15/12, F16J15/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl⁷ F16J15/12, F16J15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5997979 A (OILES CORPORATIO N) 1999. 12. 07, 全文, 全図 & JP 10-939 7 A, 全文, 全図 & JP 10-9396 A	1-16
Y	US 5499825 A (OILES CORPORATIO N) 1996. 03. 19, 全文, 全図 & JP 313917 9 B2, 全文, 全図 & GB 2271398 A & FR 2696804 A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 昇

3W

8817

電話番号 03-3581-1101 内線 6352

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2635108 B2 (日本バルカー工業株式会社) 1997. 07. 30、特許請求の範囲、第2頁右欄第20行～第35行 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2001-153230 A (株式会社共和) 2001. 06. 08、請求項1, 【0001】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2001-131426 A (東レ株式会社) 2001. 05. 15、請求項1, 【0009】, 【0077】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 10-110158 A (積水化学株式会社) 1998. 04. 28、請求項1, 【0041】, 【0045】～ 【0048】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-265799 A (キャノン株式会社) 2002. 09. 18、【0001】 【0032】～【0038】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-69286 A (三菱化学株式会社) 2002. 03. 08、【0030】～【0037】 (ファミリー なし)	1-16
Y	JP 2001-262146 A (東ソー株式会社) 2001. 09. 26、【0027】～【0030】 (ファミリー なし)	1-16